

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 902 492 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
17.03.1999 Bulletin 1999/11

(51) Int Cl.⁶: H01M 6/18, H01M 10/40,
H01M 6/16, C07C 381/10

(21) Numéro de dépôt: 98402242.6

(22) Date de dépôt: 10.09.1998

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 11.09.1997 CA 2215849

(71) Demandeur: HYDRO-QUEBEC
Montréal Québec H2Z 1A4 (CA)

(72) Inventeurs:

- Michot, Christophe
38000 Grenoble (FR)

- Brouillette, Dany
Montreal, Quebec H3K 1R7 (CA)
- Baril, Daniel
Montreal, Quebec H2G 2Y3 (CA)
- Bergeron, Jean-Yves
Longueuil, Quebec H4G 2H1 (CA)
- Armand, Michel
Montreal, Quebec H3T 1N2 (CA)

(74) Mandataire: L'Helgoualch, Jean et al
Cabinet Sueur et L'Helgoualch
78, rue Carnot
95240 Cormeilles-en-Parisis (FR)

(54) Solvants et nouvelles compositions électrolytiques possédant un large domaine de stabilité et une conductivité élevée

(57) La présente invention concerne de nouveaux solvants polaires répondant à la formule générale:



dans laquelle

X = C ou SO;

Z = O, NSO₂NR₃R₄ ou NCN;

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent C₁₋₁₈alkyle, C₁₋₁₈oxaalkyle, C₁₋₁₈alkylène ou C₁₋₁₈oxaalkylène;

R³ à R⁶ sont identiques ou différents et représentent C₁₋₁₈alkyle ou C₁₋₁₈oxaalkyle;

R⁷ est un groupement R_F, un groupement R_FCH₂O-, (R_F)₂CHO-, (R_FCH₂)₂N- ou NR⁵R⁶;

R_F est un atome de fluor, un groupement C₁₋₄alkyle, C₁₋₄oxaalkyle ou C₁₋₄azaalkyle, avec les restrictions que:

- 1) si Z = O, alors R_F n'est pas C₁₋₄alkyle; et
- 2) si Z = O et X = SO, alors R_F n'est pas C₁₋₄alkyle ou C₁₋₄oxaalkyle

et de nouvelles compositions électrolytiques en découlant et possédant un domaine de stabilité élevé, tel que requis pour les applications dans le domaine électrochimique. Ces solvants possèdent une fonction amide très polaire, et sont préférentiellement combinés à un sel soluble dans ledit solvant et ayant un anion à charge délocalisée, et au moins un polymère, pour former une composition électrolytique.

EP 0 902 492 A1

2

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

[0009] Dans la présente invention, des matériaux possédant une fonction amide très polaire sont utilisés comme base pour la préparation de compositions électrolytiques utiles pour les applications électrochimiques. Il a été trouvé que, de façon tout à fait inattendue, des groupements très fortement attracteurs d'électrons associés à la fonction amide permettent de maintenir un pouvoir solubilisant face à des composés ioniques, en particulier ceux dont la charge anionique est fortement délocalisée, et ainsi d'induire des conductivités ioniques élevées. En ajoutant un polymère polaire à ces compositions, on obtient des électrolytes ayant des propriétés mécaniques facilitant leur mise en œuvre, en particulier sous forme de films, pour leur utilisation dans des dispositifs électrochimiques et augmentant leur sécurité de fonctionnement. Dépendant des quantités respectives de solvant polaire et de polymère dans les compositions électrolytiques, la consistance de celles-ci s'apparente à celle d'un gel ou à celle d'un polymère plastifié. En outre, les polymères peuvent être réticulés pour améliorer les propriétés mécaniques.

[0010] Par rapport aux matériaux de l'art antérieur, les nouvelles compositions électrolytiques de la présente invention possèdent une stabilité accrue, en particulier aux potentiels très anodiques, spécialement ceux excédant 4V par rapport à $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$.

[0011] Les sels de faible énergie réticulaires préférentiels qui sont solubles dans les solvants polaires de la présente invention pour former des solutions conductrices incluent ceux ayant une charge délocalisée, tels que I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , R_fSO_3^- , $\text{XSC}_2\text{NSO}_2\text{X}^-$, $(\text{XSO}_2)(\text{X}'\text{SO}_2)(\text{Y})\text{C}^-$ et leurs mélanges, dans lesquels

X et X' sont choisis parmi R_f , $\text{R}_f\text{CH}_2\text{O}-$, $(\text{R}_f)_2\text{CHO}-$, $(\text{R}_f\text{CH}_2)_2\text{N}-$, R^8 , $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{N}-$, avec la restriction qu'au moins un X ou X' est choisi parmi R_f , $\text{R}_f\text{CH}_2\text{O}-$, $(\text{R}_f)_2\text{CHO}-$, $(\text{R}_f\text{CH}_2)_2\text{N}-$;

- Y = R_f , R_fSO_2 ou CN;

- R_f est tel que défini précédemment; et

- R^8 à R^{10} sont identiques ou différents, et représentent $\text{C}_{1-18}\text{alkyle}$ ou $\text{C}_{1-18}\text{oxaalkyle}$; R_f et R^8 - R^{10} pouvant faire partie d'une chaîne macromoléculaire. Sont aussi préférés les anions dérivés du 4,5-dicyano-1,2,3-triazole, du 3,5-bis(R_f)-1,2,4-triazole, le tricyano-méthane, le pentacyanocyclopentadiène et les anions dérivés de la cyanamide et du malononitrile, i.e., $\text{R}_f\text{SO}_2\text{NCN}^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{R}_f\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})_2^-$. Les cations préférentiels sont choisis parmi ceux dérivés des métaux alcalins, en particulier le lithium, des métaux alcalino-terreux, les cations organiques de type "onium", en particulier les ammonium, imidazolium, sulfonium, phosphonium et oxonium.

[0012] Parmi les compositions électrolytiques faisant l'objet de la présente invention, mentionnons celles contenant au moins un solvant polaire tel que défini précédemment en combinaison avec une ou plusieurs autres molécules polaires en tant que co-solvant. Parmi ces autres molécules polaires, citons les solvants susceptibles de former des mélanges compatibles, par exemple les éthers di-alkyliques de l'éthylène glycol, du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, des polyéthylènes glycols ayant préférentiellement une masse comprise entre 400 et 2000; ou les esters, en particulier ceux de l'acide carbonique, linéaires ou cycliques, tels que le diméthylcarbonate, le méthyl-éthylcarbonate, le diéthylcarbonate, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène; ou des esters comme la γ -butyrolactone, les nitriles comme le glutaronitrile, ou le 1,2,6-tricyanohexane. Ces autres molécules polaires, ou co-solvant, peuvent être ajoutées seules au solvant de la présente invention, ou en mélange. Un exemple de mélange préférentiel est le mélange du carbonate d'éthylène avec un éther di-alkylique.

[0013] La présente invention inclut en outre les électrolytes solides obtenus par addition d'un polymère aux solvants ou mélange de solvants - co-solvants contenant au moins un sel en solution tels que définis ci-dessus. La proportion de polymère peut être choisie de manière à ce que le solvant agisse comme plastifiant du polymère, dans une fraction de 3 à 30% en poids, de préférence de 10 à 25% en poids. Les polymères préférés pour ces compositions sont ceux dont les unités monomères possèdent des unités solvatantes, tels ceux dérivés de l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorohydrine, l'épifluorohydrine, le trifluoroéthoxypropane etc. Le polymère peut aussi servir à constituer un gel quand la fraction massique du solvant et du sel est comprise entre 30 et 95% en poids, de préférence de 40 à 70%. Outre les polymères précités, ceux contenant des unités dérivées de l'acrylonitrile, du méthacrylate de méthyle, du fluorure de vinylidène, de la N-vinylpyrrolidinone sont également avantageux, et peuvent être des homo- ou des co-polymères. En particulier, on peut citer les copolymères du fluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropène. Un copolymère contenant de 5 à 30% molaire d'hexafluoropropène est particulièrement avantageux. Dans une variante, les polymères sont des polyélectrolytes incorporant dans la trame macromoléculaire des anions de type de ceux à charge délocalisée. Dans ces conditions, les charges négatives sont immobilisées et seules les contre-charges positives participent au processus de conduction ionique.

[0014] Les compositions électrolytiques de l'invention sont utilisables dans tous les cas où une grande stabilité est requise, plus particulièrement vis-à-vis de l'oxydation ou des potentiels très positifs. Un bon exemple est un générateur électrochimique dans lequel il est avantageux de disposer d'une force électromotrice élevée, et plus particulièrement les générateurs mettant en jeu l'ion

lithium. Dans un tel système, l'électrode négative est constituée de lithium métallique, d'un de ses alliages, un composé d'insertion du carbone, en particulier du coke de pétrole ou du graphite, un oxyde à bas potentiel d'insertion tel que les spinelles de titane $\text{Li}_{2x+1+3y}\text{Ti}_{x+5}\text{O}_{12}$ ($x \geq 0$ et $y \leq 1$), un nitrure double d'un métal de transition et de lithium comme $\text{Li}_{3-x}\text{CO}_x\text{N}$, ou ayant la structure de type antifluorite comme Li_3FeN_2 ou Li_7MnN_4 .

[0015] Les matériaux d'électrode positive sont choisis parmi les composés d'insertion, les polydisulfures ou les oxocarbonnes. Parmi les composés d'insertion, sont préférés l'oxyde de vanadium, et de façon préférentielle celui de formule VO_x ou $2 \leq x \leq 2.5$, l'oxyde mixte de lithium et de vanadium LiV_3O_8 , les oxydes doubles de cobalt et de lithium partiellement substitués de formule générale $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-x+y}\text{Ni}_x\text{Al}_y$ dans lequel $0 \leq x + y \leq 1$; $0 \leq y \leq 0.3$; $0 \leq x \leq 1$, les spinelles de manganèse partiellement substitués de formule générale $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_2\text{O}_4$ dans lequel $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$, et les phosphates doubles de structure olivine ou Nasicon tels que $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, $\text{Li}_{1-x+2x}\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$, dans lesquels $x \geq 0$ et $x \leq 1$. Les matériaux d'électrode de type oxocarbonnes sont de préférence choisis parmi les nitriles, l'acide rhodizonique, les polydisulfures sont choisis parmi ceux dérivés de l'oxydation du dimercaptobenzène, du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, du 2,5-dimercapto-1,3,4-oxadiazole, du 1,2-dimercapto-3,4-dithiène-3,4-dione.

[0016] Les générateurs électrochimiques utilisant les compositions électrolytiques selon l'invention utilisent les membranes des électrolytes solides, de type plastifié ou sous forme de gel. Dans une réalisation préférée de l'invention, au moins une des électrodes est sous forme de composite contenant le ou les matériaux d'électrodes et le ou les composés électrolytiques et du carbone noir, du noir de Shawinigan®, le Ketjenblack®, etc.

[0017] Une autre application de l'invention est celle des dispositifs dans lesquelles au moins une électrode est constituée de carbone de haute surface spécifique. Une charge électrique est stockée par la capacité de la double couche entre le matériau carboné et l'électrolyte. Dans un mode de réalisation préférentiel, les deux électrodes sont symétriquement faites à base de carbone de haute surface spécifique, et ce matériau est mis en œuvre sous forme de composite en mélange avec l'électrolyte. Une autre possibilité consiste à utiliser un matériau d'électrode contenant au moins un polymère possédant des doubles liaisons conjuguées. Dans un mode préféré de réalisation, le polymère conjugué peut présenter trois degrés d'oxydation, obtenus par réduction (dit dopage "n") concomitant à une injection d'électrons et de cations, ou par oxydation (dit dopage "p") concomitant à une extraction d'électrons et d'anions à partir de la forme neutre. Les polymères à base de phényl-3-thiophène, en particulier le 2,5-bis(4-thiophenyl)-3-thiophène) sont particulièrement préférés.

[0018] Les exemples fournis ci-dessous le sont afin d'illustrer des modes de réalisations préférentiels de la présente invention, et ne devraient en aucun cas être considérés comme limitant la portée de l'invention.

Exemple 1

[0019] Du trifluoroéthanol (18.2 mL, 25 mmol) est dissous dans 100 mL d'éther et cette solution est ajoutée à 7 g d'hydruure de sodium. Lorsque la génération de gaz a cessé, la solution est centrifugée, et le liquide surnageant clair est ajouté à 0°C à 35 µg (25 mmol) de chlorure de diméthylsulfamoyle dissous dans 100 mL d'éther sec sous agitation. Un précipité blanc de chlorure de sodium est alors formé et la réaction est complète après 2 heures. La suspension résultante est filtrée et l'éther est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est placé dans 50 mL de dichlorométhane et lavé avec une solution aqueuse 10% d'acide chlorhydrique. La phase organique est ensuite séparée et séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le produit résultant, le N,N diméthylsulfamate de trifluoréthyle est distillé sous pression réduite. RMN: ^{19}F : triplet $\delta = 74.7$ ppm, $J_{\text{HF}} = 8.1$ Hz; ^1H : quadruplet $\delta = 4.66$ (2H), singulet $\delta = 3.6$ (6H). La conductivité des sels de lithium de la bis(trifluorométhanesulfonimide) $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ en solution dans ce solvant est donnée en fonction de la concentration dans le Tableau 1.

Tableau 1

molalité (mol.kg ⁻¹)	conductivité κ_{sp} (S.cm ⁻¹)
0.265	0.634
0.506	0.922
0.898	1.025
1.160	0.796

[0020] Le domaine de stabilité électrochimique a été mesuré par voltammétrie cyclique sur microélectrode de platine de 15 µm de diamètre pour l'exploration des potentiels anodiques, de nickel pour les potentiels cathodiques. Le domaine de stabilité est de 0 à 5.2 V vs. Li^+/Li^0 . La variation de la conductivité en fonction de la température est donnée dans le Tableau 2 suivant pour une concentration de 0.898 mol.kg⁻¹.

Tableau 2

T (°C)	κ_{sp} (S.cm ⁻¹)	T (°C)	κ_{sp} (S.cm ⁻¹)
14.90	0.753	30.29	1.203
14.92	0.7550	35.39	1.415
19.93	0.882	40.81	1.657
25.11	1.030		

Exemple 2

[0021] 107.4 mL de de chlorure de diméthylsulfamoy-

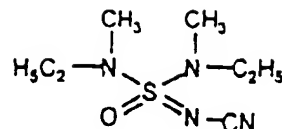
le sont mis au reflux sous azote en présence de 70 g de fluorure de potassium et 10 ml d'eau. Le mélange est relévi et extrait par le dichlorométhane, séché avec du sulfate de magnésium et distillé. Le composé $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{F}$ obtenu a une constante diélectrique supérieure à 30. Le domaine de stabilité tel que déterminé par voltammétrie cyclique est de 5 V vs. Li^+/Li^0 . Le sel de lithium de la fluorosulfonimide $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ est soluble dans ce milieu et sa conductivité à 25°C est supérieure à 1 mS cm^{-1} dans la plage de concentration 0.5 à 1 mole.kg⁻¹.

Exemple 3

[0022] À 6.3 mL de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol dans 25 mL l'éther anhydre sont ajoutés 1.6 g d'hydru de sodium. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, la solution est centrifugée, et au liquide surnageant sont ajoutés 8.6 µg (60 mmol) de chlorure de diméthylsulfamoyl dissous dans 25 mL d'éther sec à 0°C sous agitation. Un précipité blanc de chlorure de sodium est alors formé et la réaction est complète après 2 heures. La suspension résultante est filtrée et l'éther est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est placé dans 20 mL de dichlorométhane et lavé avec une solution aqueuse 10% d'acide chlorhydrique. La phase organique est ensuite séparée et séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le produit résultant, le N,N-diméthylsulfamate d'hexafluoropropyle, est obtenu par évaporation du dichlorométhane et purifié par distillation sous pression réduite. Sa constante diélectrique est supérieure à 20, et les solutions de sels de bis(trifluorométhanesulfonimide) $(\text{NC}_2\text{H}_5)_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ en solution dans ce solvant est comprise entre 5×10^{-4} et $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à 25°C dans la gamme de concentration 0.2 à 1 mole.kg⁻¹.

Exemple 4

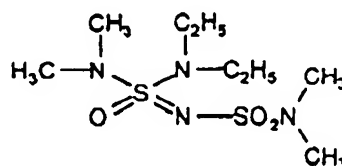
[0023] À 15.76 g de chlorure d'éthylméthylsulfamoyl dissous dans 100 mL de tétrahydrofurane sont ajoutés 4.2 g de cyanamide et 11.22 g de diazabicyclo 2.2.2-octane (DABCO). Après avoir maintenu l'agitation pendant 8 heures à température ordinaire, sont ajoutés goutte à goutte 13 g de chlorure d'oxalyle dans 40 mL de tétrahydrofurane anhydre. Après la fin du dégagement gazeux ($\text{CO} + \text{CO}_2$), le chlorhydrate de DABCO est séparé par filtration et le filtrat est évaporé sous pression réduite et repris dans 50 mL d'acétonitrile auxquels sont ajoutés à 0°C 12.2 g d'éthylméthylamine. Le précipité de chlorure d'éthyl-méthylammonium est séparé et le solvant est évaporé sous vide. Le composé polaire:



est mis en solution dans le dichlorométhane et lavé à l'eau contenant 2% d'acide chlorhydrique, puis 5% de bicarbonate de sodium. Après élimination du dichlorométhane, le produit est distillé sous pression réduite. Ce produit est un solvant des sels d'anions délocalisés, en particulier les imides perfluorées.

Exemple 5

[0024] 33 g de 1,1-diméthylsulfamide $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ et 6 g de soude dans 200 ml d'eau sont portés à ébullition pendant 2 heures. Le produit de la réaction, le sel de sodium de la bis(diméthylaminosulfonimide), i.e., $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)]$ est obtenu par évaporation de l'eau et purifié par recristallisation dans l'éthanol. 25 g de ce sel en suspension dans 100 mL d'acétonitrile anhydre sont traités par 9 mL de chlorure d'oxalyle. Après la fin de la réaction, i.e., du dégagement gazeux, la suspension est refroidie à 0°C et sont ajoutés 20.7 mL de diéthylamine dans 50 mL d'acétonitrile. Après avoir maintenu l'agitation pendant 4 heures à température ordinaire, le mélange est filtré et l'acétonitrile est évaporé sous pression réduite. Le liquide résultant est mis en solution dans le dichlorométhane et lavé à l'eau contenant à 2% d'acide chlorhydrique, puis 5% de bicarbonate de sodium. La solution est passée sur une colonne d'alumine active et le dichlorométhane est évaporé sous vide. Le solvant polaire:



est maintenu anhydre par addition d'hydru de lithium.

Exemple 6

[0025] Un générateur électrochimique constitué d'une électrode négative de lithium de 25 µm sur support de nickel de 10 µm, d'une électrode positive composite contenant 78 % en poids d'oxyde de vanadium V_2O_5 , 8% de noir de carbone (Ketjenblack®) et 14% de copolymère de fluorure d'vinylidène et d'hexafluoropropène sur un collecteur de nickel (10 µm) a été réalisé. La capacité d l'électrode positive ainsi obtenue par

épandage à partir d'une suspension dans du cyclohexanone est de 2,5 mAh/cm². L'électrolyte est constitué par une solution de 0,15 M.kg⁻¹ de Li(CF₃SO₂)₂N dans le composé polaire de l'exemple 1 dans un séparateur poreux en polypropylène de type Celgard®. Le générateur a été cyclé sur 150 cycles entre 1,6 et 3,4 V à C/3,7 en maintenant un rapport des capacités de charge et de décharge égal à 1 et un taux d'utilisation > 75% sur 30 cycles. La chute ohmique est restée comprise entre 20 et 120 mV.

Exemple 7

[0026] Un générateur électrochimiques de type "rocking chair" a été construit avec deux électrodes composées similaires à celles de l'Exemple 6. Le matériau de l'électrode négative est le spinelle de lithium et de titane Li₂Ti₅O₁₂ pour une capacité surfacique de 2,6 mAh/cm². Le matériau de l'électrode positive est le cobaltite de lithium pour une capacité surfacique de 2,4 mAh/cm². L'électrolyte est constitué d'une manière similaire à celui de l'Exemple 6 par une solution de 0,15 M.kg⁻¹ de Li(CF₃SO₂)₂N dans le composé polaire de l'Exemple 1 dans un séparateur poreux en polypropylène de type Celgard®. Le générateur a été cyclé sur 500 cycles entre 1,5 et 3,3 V à C/4 en maintenant un rapport des capacités de charge et de décharge égal à 1 et un taux d'utilisation de 60%.

Exemple 8

[0027] Un générateur électrochimiques de type supercondensateur a été construit avec deux électrodes composées similaires de carbone de haute surface spécifique de 3000 m²/g et de fibres de nickel sur un support de polyéthylène par un copolymère de fluorure de vinyle et d'hexafluorocyclopène. L'électrolyte est constitué d'un gel à 75% en poids d'une solution molaire de l'acide formique de tétraéthylammonium (C₂H₅)₄N⁺CF₃SO₂SO₂N⁻ dans le même polymère. La capacité du système ainsi construit est de 1,2 F.g⁻¹ sur 12000 cycles effectués entre 0 et 2,5 V.

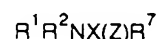
Exemple 9

[0028] Un électrolyte polymère a été préparé par plastification d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'allyl-glycidyl-éther contenant le sel de lithium du diméthylammonium-tetrafluorométhanesulfonimide Li[(CH₃)₂SO₂N-SO₂CF₃] dans un rapport oxygène des fonctions éther du polymère / Li de 14 : 1 par le composé polaire de l'exemple 5 dans un rapport de poids de 65:35. Cet électrolyte possède une conductivité de 10⁻⁴ Scm⁻¹ à 25°C et un domaine de stabilité électrochimique de 0 à 4V vs. Li/Li⁺. Le plastifiant n'a pas de pression de vapeur appréciable en dessous de 120°C. Cet électrolyte peut être reticulé par une source de radicaux libre pour donner des elastomères de bonne tenue mécanique.

[0029] Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en oeuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en oeuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des suivantes.

15 Revendications

1. Composé aprotique polaire ayant des propriétés de solvant et répondant à la formule générale :



dans laquelle

X = C ou SO;

Z = O, NSO₂NR₃R₄ ou NCN;

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent C₁₋₁₈alkyle, C₁₋₁₈oxaalkyle, C₁₋₁₈alkylène ou C₁₋₁₈oxaalkylène;

R³ à R⁶ sont identiques ou différents et représentent C₁₋₁₈alkyle ou C₁₋₁₈oxaalkyle;

R⁷ est un groupement R_F, un groupement R_FCH₂O-, (R_F)₂CHO-, (R_FCH₂)₂N- ou NR⁵R⁶;

R_F est un atome de fluor, un groupement C₁₋₄alkyle, C₁₋₄oxaalkyle ou C₁₋₄azaalkyle, avec les restrictions que :

1) si Z = O, alors R_F n'est pas C₁₋₄alkyle; et

2) si Z = O et X = SO, alors R_F n'est pas C₁₋₄alkyle ou C₁₋₄oxaalkyle.

2. Un composé aprotique polaire dans lequel le groupement C₁₋₄alkyle, C₁₋₄oxaalkyle ou C₁₋₄azaalkyle dans la définition de R_F est essentiellement fluoré.

3. Composition électronique comprenant au moins un composé polaire selon la revendication 1 ou 2, un sel soluble dans ledit composé et ayant un anion à charge délocalisée, et au moins un polymère.

4. Composition électrolytique selon la revendication 3 dans laquelle le sel inclut I⁺, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, R_FSO₃⁻, XSO₂NSO₂X⁻ (XSO₂)₂(X'SO₂)(Y)C⁻, les anions dérivés du 4,5-dicyano-1,2,3-triazole, du 3,5-bis(R_F)-1,2,4-triazole, le tricyano-méthane, le pentacyanocyclopentadiène et le pentakis(trifluorométhyl)cyclopentadiène, R_FSO₂NCN⁻, C(CN)₃⁻, R_FSO₂C(CN)₂⁻ et leurs mé-

langes, dans lesquels,

- X et X' sont choisis parmi R_F , R_FCH_2O- , $(R_F)_2CHO-$, $(R_FCH_2)_2N-$, R^8 , $R^9R^{10}N-$, avec la restriction qu'au moins un X ou X' est R_F , R_FCH_2O- , $(R_F)_2CHO-$, ou $(R_FCH_2)_2N-$;
 - $Y = R_F$, R_FSO_2 ou CN ;
 - R_F est tel que défini précédemment et peut faire partie d'une chaîne macromoléculaire; et
 - R^8 à R^{10} sont identiques ou différents, et représentent C_{1-18} alkyles ou C_{1-18} oxaalkyle, et R^8 - R^{10} peuvent faire partie d'une chaîne macromoléculaire.
5. Composition électrolytique selon la revendication 4 caractérisé en ce que le cation inclut ceux dérivés des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, les cations organiques de type "onium", en particulier les ammonium, imidazolium, sulfonium, phosphonium, oxonium et leurs mélanges.
 6. Composition électrolytique selon la revendication 5 caractérisé en ce que le cation est au moins en partie du lithium.
 7. Composition électrolytique selon la revendication 3 caractérisé en ce qu'elle comprend, en plus du composé polaire, un co-solvant.
 8. Composition électrolytique selon la revendication 7 caractérisé en ce que le co-solvant est aprotique et polaire, et inclut les éthers di-alkyliques de l'éthylène glycol, du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, des polyéthylène glycols; les esters, en particulier ceux de l'acide carbonique, linéaires ou cyclique tels le diméthylcarbonate, le méthyl-éthylcarbonate, le diéthylcarbonate, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène; les esters comme la γ -butyrolactone, les nitriles comme le glutaronitrile, le 1,2,6-tricyanohexane ainsi que les mélanges des composés précités, et les amides comme le diméthyl formamide, la N-méthylpyrrolidinone.
 9. Composition électrolytique selon la revendication 8 caractérisée en ce que la masse du polyéthylène glycol est comprise entre 400 et 2000.
 10. Composition électrolytique selon la revendication 3 caractérisé en ce que le polymère inclut ceux dont les unités monomères sont dérivées de l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorohydrine, l'épi fluorohydrine, le trifluoroépoxypropane, l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, le fluorure de vinylidène, la N-vinylpyrrolidinone, l'hexafluoropropène, chacun sous forme d'homo- ou de copolymère, et leurs mélanges.
 11. Composition électrolytique selon la revendication 8 caractérisé en ce qu'elle est plastifiée ou sous forme de gel.
 12. Composition électrolytique selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'au moins un des polymères est un polyélectrolyte incorporant dans la trame macromoléculaire des anions de type de ceux à charge délocalisée.
 13. Générateur électrochimique caractérisé en ce qu'il utilise comme électrolyte une composition électrolytique selon la revendication 3.
 14. Générateur électrochimique selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'électrode négative contient du lithium métallique, un de ses alliages, un composé d'insertion du carbone, un oxyde à bas potentiel d'insertion, un nitrure double d'un métal de transition et de lithium, ou leurs mélanges.
 15. Générateur électrochimique selon la revendication 14 dans lequel le composé d'insertion du carbone est du coke de pétrole ou du graphite, et dans lequel l'oxyde à bas potentiel d'insertion est un spinelle de titane.
 16. Générateur électrochimique selon la revendication 14 caractérisé en ce que l'électrode positive contient de l'oxyde de vanadium, de l'oxyde mixte de lithium et de vanadium, un oxyde double de cobalt et de lithium, un spinelle de manganèse; un phosphate double de structure olivine ou Nasicon, un sel de l'acide rhodizonique, un polydisulfure dérivé de l'oxydation du dimercaptoéthane, du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-oxadiazole, du 1,2-dimercapto-cyclobutène-3,4-dione ou leurs mélanges.
 17. Système de stockage de l'énergie électrique de type supercapacité caractérisé en ce qu'il utilise comme électrolyte une composition électrolytique selon la revendication 3.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2242

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.8)
P, X	US 5 723 664 A (KOBAYASHI YOSHIYUKI ET AL) 3 mars 1998 * revendications 1-14 *	1	H01M6/18 H01M10/40 H01M6/16 C07C381/10
D, X	EP 0 339 284 A (PENNWALT CORP) 2 novembre 1989 * revendications 1-32 *	1-3, 17	
A		4-16	
X	EP 0 126 558 A (ICI PLC) 28 novembre 1984 * revendications 1-8 *	1	
X	BE 876 201 A (CRC RICERCA CHIM) 3 septembre 1979 * revendications 1, 2 *	1	
X	EP 0 125 093 A (ICI PLC) 14 novembre 1984 * revendications 1-3 *	1	
X	DE 23 00 084 A (HENKEL & CIE GMBH) 4 juillet 1974 * revendications 4-10 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.8)
X	DE 36 32 737 A (AGFA GEVAERT AG) 31 mars 1988 * revendications 1-7 *	1	H01M C07C
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 72, no. 13, 1970 Columbus, Ohio, US; abstract no. 66338, S.P. VON HALASZ ET AL.: "prep of new aminosulfur monofluoride imides and aminosulfuroxide monofluoride imides" XP002089526 * abrégé * & CHEM. BER., vol. 103, no. 2, 1970, pages 594-602,	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 8 janvier 1999	Examineur Battistig, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : état de l'art technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 98 40 2242

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-01-1999

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5723664	A	03-03-1998	JP 8081436 A	26-03-1996
			DE 19533711 A	14-03-1996
			FR 2724380 A	15-03-1996
EP 0339284	A	02-11-1989	US 4899249 A	06-02-1990
			DE 68916473 D	04-08-1994
			DE 68916473 T	01-12-1994
			JP 2148511 A	07-06-1990
EP 0126558	A	28-11-1984	JP 59210061 A	28-11-1984
BE 876201	A	03-09-1979	CS 213376 B	09-04-1982
			DE 2919146 A	15-11-1979
			DK 190479 A	13-11-1979
			FI 791439 A	13-11-1979
			FR 2425429 A	07-12-1979
			GB 2023574 A, B	03-01-1980
			GR 68393 A	29-12-1981
			JP 54148724 A	21-11-1979
			LU 81246 A	10-09-1979
			NL 7903732 A	14-11-1979
			SE 7904061 A	13-11-1979
			SU 900802 A	23-01-1982
			US 4250092 A	10-02-1981
EP 0125093	A	14-11-1984	AU 2779784 A	15-11-1984
			DK 230684 A	10-11-1984
			FI 841818 A	10-11-1984
			GR 81570 A	11-12-1984
			JP 59225175 A	18-12-1984
DE 2300084	A	04-07-1974	AUCUN	
DE 3632737	A	31-03-1988	EP 0261567 A	30-03-1988
			JP 63089849 A	20-04-1988
			US 4816372 A	28-03-1989

EPO FORM P0440

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82